

Nicht-rigorose Modellierung der Produktion von 10 Kilotonnen HCN pro Jahr durch den BMA Prozess

Schweigler, Thea, D-CHAB, 6. Semester, sthea@student.ethz.ch
Kremer, Simon, D-CHAB, 6. Semester, skremer@student.ethz.ch
Karl, Alexander, D-CHAB, 6. Semester, karlal@student.ethz.ch
Ehrenstein, Michael, D-CHAB, 6. Semester, michi@student.ethz.ch

Abstract Die durchgeführte Modellierung des BMA-Prozesses liefert bei einem Feed von $8.96 \text{ kt a}^{-1} \text{ CH}_4$ und $9.99 \text{ kt a}^{-1} \text{ NH}_3$ eine Produktion von $10 \text{ kt a}^{-1} \text{ HCN}$, wofür laufend Kosten (operating expenses, *OPEX*) von $6.65 \text{ M\$ a}^{-1}$ anfallen. Die einmaligen Kosten (capital expenses, *CAPEX*) für die modellierte Anlage betragen $3.44 \text{ M\$}$. Insgesamt werden 8.97 MW an Energie benötigt, und die totalen Kosten (total expenses, *TOTEX*) betragen $6.99 \text{ M\$ a}^{-1}$.

1 Einleitung

Blausäure ist ein wichtiger Ausgangsstoff in der heutigen chemischen Industrie. Neben dem weitverbreiteten Andrussow Prozess ist der BMA Prozess zur Herstellung von Blausäure der am bekannt- und effizientesten. Bei diesem reagiert ein Gasgemisch aus Ammoniak und Methan unter Ausschluss von Sauerstoff in einem Rohrreaktor bei sehr hohen Temperaturen zu Blausäure. Die Energie für diese endotherme Reaktion liefert die Verbrennung von Erdgas.

Der überschüssige Ammoniak reagiert im ersten Absorber mit einer wässrigen Schwefelsäurelösung zu Ammoniumsulfat. Im zweiten Absorber wird Blausäure mit Hilfe von Wasser absorbiert. Das restliche Gasgemisch verlässt die Anlage als Abgas. Das flüssige Blausäure-Wasser Gemisch wird in der Destillationskolonne aufgetrennt und die Blausäure in gewünschter Reinheit als Kopfprodukt der Kolonne erhalten. Der Sumpfstrom wird recycelt und dem zweiten Absorber wieder zugeführt.

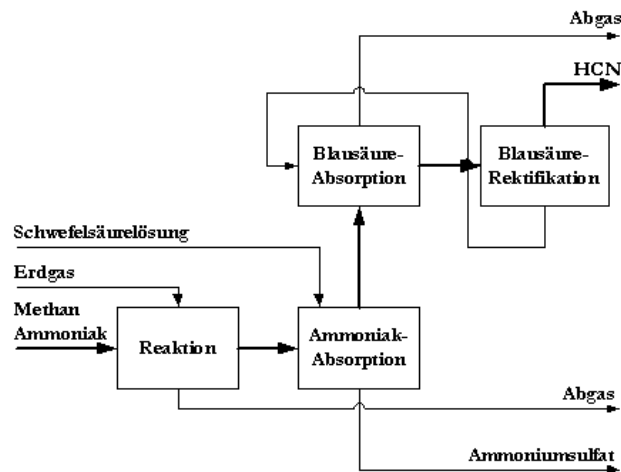


Abbildung 1: Flussdiagramm des modellierten Prozesses.

2 Reaktor

2.1 Modellierung

2.1.1 Kinetik

Folgende zwei Reaktionen laufen im Reaktor ab:



Das führt zu folgenden Reaktionstermen (wobei u der innere Umfang des Rohres ist):

$$\frac{dF_{\text{NH}_3}}{dx} = u \cdot r_{\text{NH}_3} = u \cdot (-r_1 - 2 \cdot r_2) \quad (3)$$

$$\frac{dF_{\text{CH}_4}}{dx} = u \cdot r_{\text{CH}_4} = u \cdot (-r_1) \quad (4)$$

$$\frac{dF_{\text{HCN}}}{dx} = u \cdot r_{\text{HCN}} = u \cdot r_1 \quad (5)$$

$$\frac{dF_{\text{H}_2}}{dx} = u \cdot r_{\text{H}_2} = u \cdot (3 \cdot r_1 + 3 \cdot r_2) \quad (6)$$

$$\frac{dF_{\text{N}_2}}{dx} = u \cdot r_{\text{N}_2} = u \cdot r_2 \quad (7)$$

Die Reaktionskonstanten sind gegeben durch:

$$r_1 = \frac{7.8 \cdot 10^{18} \exp\left(-\frac{1950}{T}\right) p_{\text{CH}_4} p_{\text{NH}_3}^{0.5}}{\left(1 + 0.044 \exp\left(\frac{2390}{T}\right) p_{\text{CH}_4} p_{\text{NH}_3}^{-0.5}\right)^4} \quad (8)$$

$$r_1 = \frac{4.9 \cdot 10^{18} \exp\left(-\frac{2130}{T}\right) p_{\text{NH}_3}}{\left(1 + 0.044 \exp\left(\frac{2390}{T}\right) p_{\text{CH}_4} p_{\text{NH}_3}^{-0.5}\right)^3} \quad (9)$$

2.1.2 Energiebilanz

Sämtliche Annahmen wurden für atmosphärischen Druck getroffen ($p = 101\,325\text{ Pa}$). Die Temperatur- und Energiebilanz für den Reaktor wurde mithilfe folgender Formel aufgestellt

$$\frac{dT}{dx} = A \cdot \frac{Ua(T_a - T) - r\Delta H_r}{\sum_i F_i c_{P,i}} \quad (10)$$

Wärmeübergangskoeffizient

Zur Berechnung des totalen Wärmeübergangskoeffizienten U wurden die Wärmeübergangskoeffizienten für innerhalb des Rohres, die Rohrwand und außerhalb des Rohres kombiniert:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{in}} + \frac{1}{\alpha_{wall}} + \frac{1}{\alpha_{out}}} \quad (11)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient der Wand, α_{wall} , war:

$$\alpha_{wall} = \frac{\lambda_{wall}}{\delta_{wall}}, \quad (12)$$

<i>Symbol</i>	Wert	Einheit	Bedeutung
T		K	Temperatur im Reaktor
x	$\in [0; 2]$	m	Reaktorkoordinate
A	$1.77 \cdot 10^{-4}$	m ²	Innere Querschnittsfläche des Rohres
U		J s ⁻¹ m ⁻² K ⁻¹	Wärmeübergangskoeffizient
a	355.305	m ⁻¹	Austauschfläche pro Volumen
T_a	1600	K	Außentemperatur
r		Moleküle cm ⁻² s ⁻¹	Reaktionsrate
ΔH_r		J mol ⁻¹	Reaktionsenthalpie
F_i		mol s ⁻¹	Molare Flussrate
$c_{P,i}$		J K ⁻¹ mol ⁻¹	Molare Wärmekapazität

Tabelle 1: In der Energiebilanz verwendete Variablen.

wobei $\lambda_{wall} = 4.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die Wärmeleitfähigkeit und $\delta_{wall} = 0.015 \text{ m}$ die Dicke der Wand sind.

Die folgende Beschreibung gilt sowohl für α_{in} als auch für α_{out} .

α ist gegeben durch die Beziehung:

$$\alpha = \frac{Nu_D \cdot \lambda}{D} \quad (13)$$

wobei Nu_D die Nusselt-Zahl mit charakteristischer Länge D (Rohrdurchmesser) ist. Diese lässt sich durch die Dittus-Boelter-Gleichung ausdrücken, welche im Inneren des Rohres verwendet wurde:

$$Nu_D = 0.023 \cdot Re_D^{0.8} \cdot Pr^{0.4} \quad (14)$$

Außerhalb des Rohres wurde die sehr ähnliche Beziehung für eine turbulente thermische Grenzschicht an einer flachen Wand angewendet:

$$Nu_D = 0.0288 \cdot Re_D^{0.8} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

Re_D ist die Reynolds-Zahl bei charakteristischer Länge D und Pr die Prandtl-Zahl. Diese werden wie folgt beschrieben:

$$Re_D = \frac{Q \cdot D}{A \cdot \nu} \quad (16)$$

$$Pr = \frac{c_P \cdot \mu}{\lambda} \quad (17)$$

Hier sind: Q die Flussrate des Fluids, D die charakteristische Länge, A die Querschnittsfläche, ν die kinematische Viskosität, c_P die Wärmekapazität bei konstantem Druck, μ die dynamische Viskosität und λ die Wärmeleitfähigkeit. Außerhalb des Rohres wurde als Vereinfachung eine Reynoldszahl von

$$Re_{out} = 2 \cdot Re_{in} \quad (18)$$

angenommen.

Temperaturabhängigkeit einzelner Variablen

Da sich im Reaktor die Temperatur zwischen 700 K und 1600 K bewegt, wurde die Temperaturabhängigkeit folgende Variablen berücksichtigt:

- Viskosität μ
- Dichte ρ
- Molare Wärmekapazität c_P
- Wärmeleitfähigkeit λ

Die getroffenen Annahmen zur Temperaturabhängigkeit sind im Anhang von A.1.1 bis A.1.4 zu finden.

Berücksichtigung von Nichtidealitäten

Zur Bestimmung der totalen Flussrate sowie bei der Berechnung der Dichte des Reaktionsgemisches wurde zunächst jeweils ideales Verhalten der Gasphase angenommen. Anschließend wurden dieselben Berechnungen nochmals mittels Soave-Redlich-Kwong-Gleichung zur Berücksichtigung von etwaigen Nichtidealitäten durchgeführt. Die genauen Berechnungen sind im Anhang im Abschnitt A.1.5 zu finden.

Nach Vergleich der Ergebnisse (Fig.2) beider Methoden kann man sehen, wie auf Grund des atmosphärischen Druckes auch zu erwarten war, dass die Werte des Soave-Redlich-Kwong-Ansatzes nur geringfügig von denen der idealen Gasgleichung abweichen. Daher wurde für alle weiteren Berechnungen die ideale Gasgleichung verwendet.

Bestimmung der Flussrate des Heizgases

Die Flussrate des zu verbrennenden Erdgases hängt von der benötigten Energie im Reaktor ab: Die endothermen Reaktionen müssen gespiesen werden, und die Edukte müssen bis auf die Endtemperatur erhitzt werden. Für weiteres wurde die Endtemperatur am Reaktorausgang hergenommen und die benötigte Wärme zum Erhitzen berechnet (bezogen auf den Feed). Die genaue Berechnung kann im Anhang im Abschnitt A.1.6 gefunden werden.

2.2 Optimierung

Der modellierte Reaktor besteht auf Grund der endothermen Reaktion aus mit Erdgas beheizten Rohren. Die Innenfläche der gesinterten Rohre ist mit einer katalysierenden Platinschicht verkleidet. Die Rohre haben eine Länge $L = 2$ m, der Innendurchmesser beträgt $d = 15$ mm und die Wanddicke ist $d_w = 2.5$ mm. Die Aussentemperatur wurde auf maximal 1600 K festgelegt und eine Eintrittstemperatur $T = 700$ K gewählt.

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde der Einfluss von unterschiedlichen Methan-Einflussraten auf verschiedene Parameter untersucht. Dabei

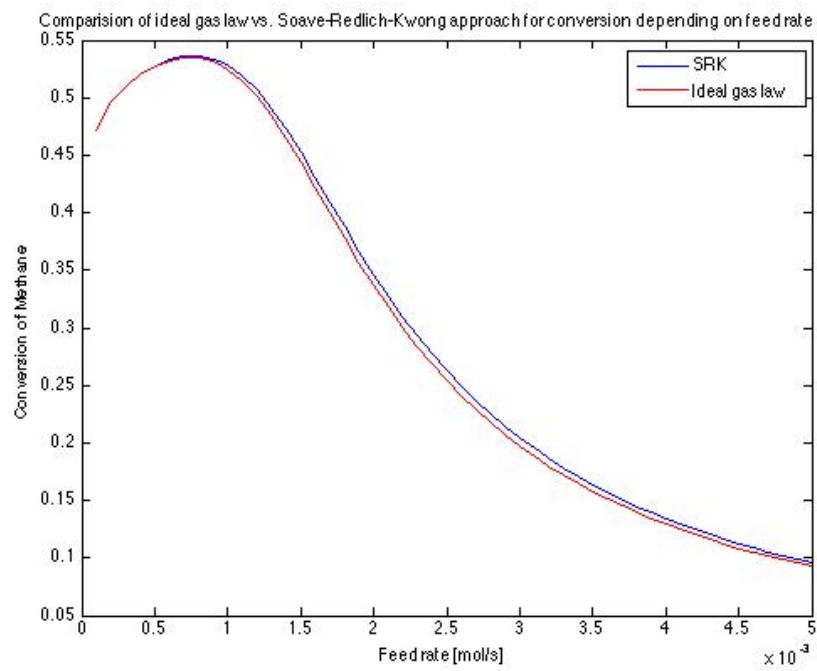


Abbildung 2: Vergleich vom Umsatzverhalten bei verschiedenen Zufussraten für Annahmen idealen Verhaltens und mithilfe der Soave-Redlich-Kwong-Gleichung.

wurde zuerst der Umsatz betrachtet, wobei das Verhalten auf ein Rohr untersucht wurde. Bei einer Flussrate von 0.0080 mol/s kann ein maximaler Umsatz von $X = 66.41\%$ erreicht werden. In einem zweiten Schritt wurden die Gesamtkosten für den Reaktor berechnet und die Flussrate für einen minimalen Kostenbetrag ermittelt. In die Gesamtkosten wurden die benötigten Chemikalien und Reaktorkosten, welche sich aus der Anzahl der benötigten Rohre ergibt, für die Jahresproduktion von 10000 t einbezogen. Dies ergab einen Wert für $F = 0.009 \text{ mol/s}$ (siehe Fig.3) Der entsprechende Umsatz ist $X = 66.21\%$ und damit nur geringfügig kleiner als das Optimum und wurde für das weitere Vorgehen gewählt.

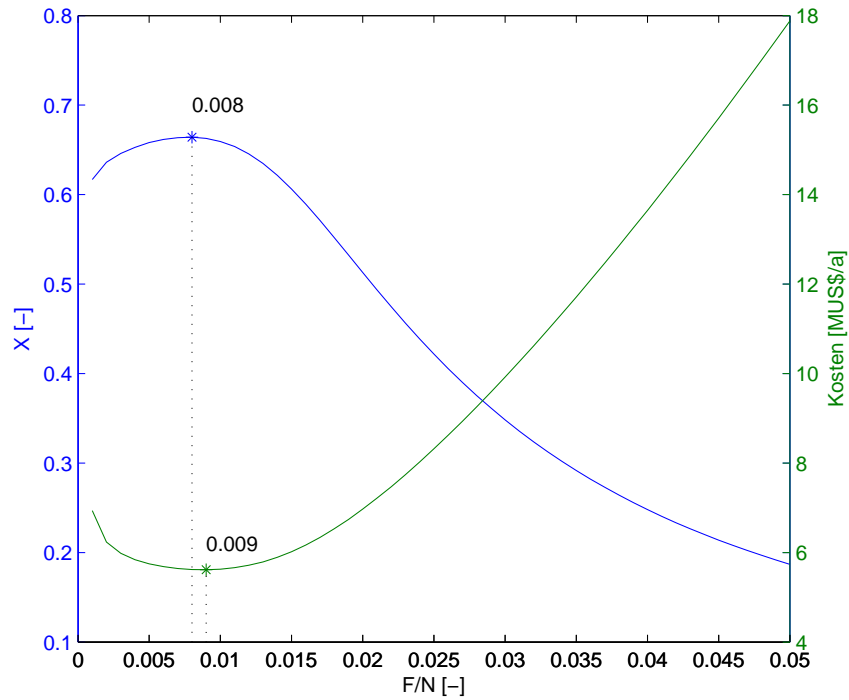


Abbildung 3: Umsatzverhalten(links) und Kosten(rechts) bei verschiedenen Flussraten

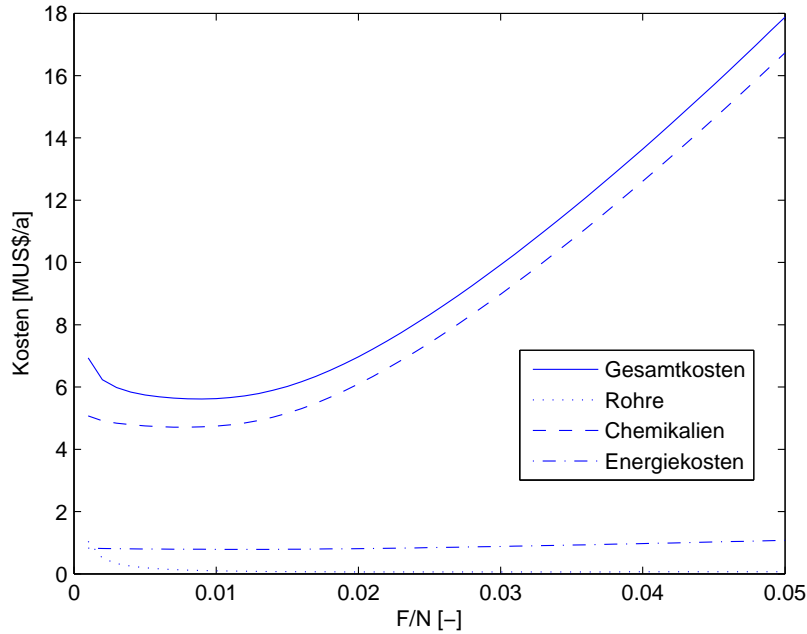


Abbildung 4: Kostenunterteilung im Reaktor

In einem zweiten Schritt wurden das Verhalten der Endtemperatur und die Anzahl der benötigten Rohre untersucht. Es zeigt sich, dass die Endtemperatur mit steigender Flussrate abnimmt. Dies ist auf die kürzere Verweilzeit zurückzuführen. Bei der Anzahl Rohre zeigt sich ein starker Abfall, welcher ebenfalls durch die Verweilzeit beeinflusst wird (Fig.5). Bei der Betrachtung der Kostenzusammensetzung wird verdeutlicht, dass die Rohranzahl bei steigender Flussrate an Einfluss verliert und die Kosten von der Einflussrate an Ammoniak und Methan dominiert werden (siehe Fig.4).

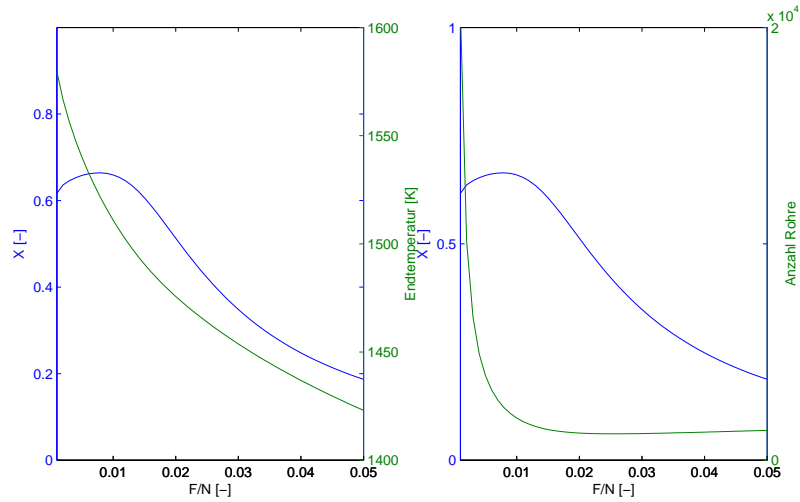


Abbildung 5: Endtemperatur(links) und die Anzahl der Röhren sind in Abhängigkeit der Flussrate angezeigt.

2.3 Sensitivität

Bei der Sensitivitätsanalyse wurde die Auswirkung von verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen von Ammoniak und Methan untersucht. Dabei wird deutlich, dass bei grösser werdendem Überschuss an Ammoniak der Umsatz steigt (Fig.6) und die Kosten sinken (Fig.7). Auf Grund von höheren zu erwarteten Aufreinigungskosten wurde im modellierten Prozess jedoch ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1.05 Ammoniak:Methan gewählt.

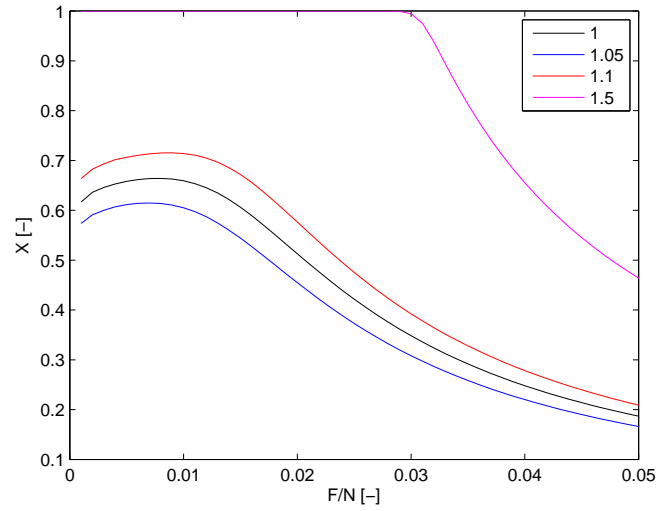


Abbildung 6: Umsatzverhalten für verschiedene stöchiometrische Verhältnisse von Ammoniak:Methan.

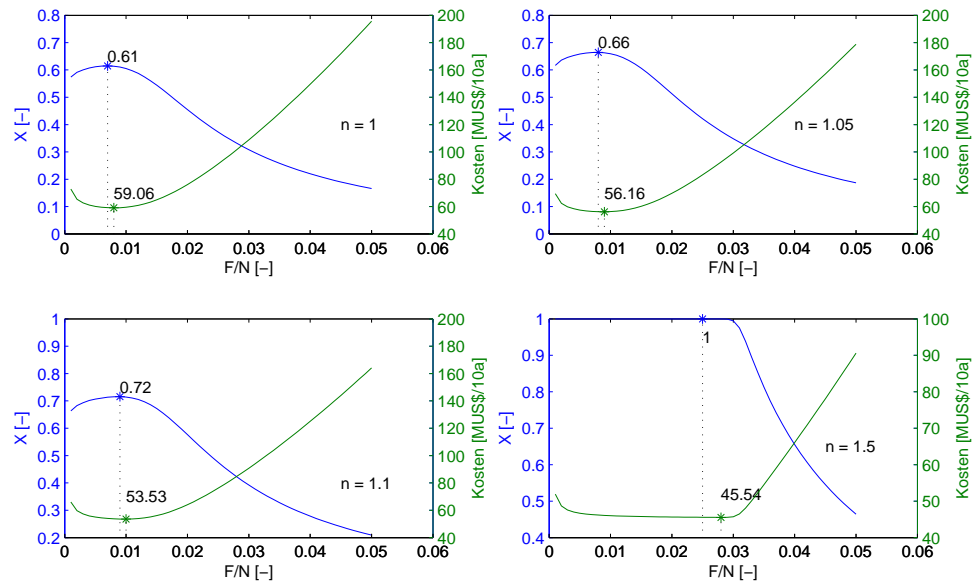


Abbildung 7: Umsatz- und Kostenverhalten für verschiedene stöchiometrische Verhältnisse.

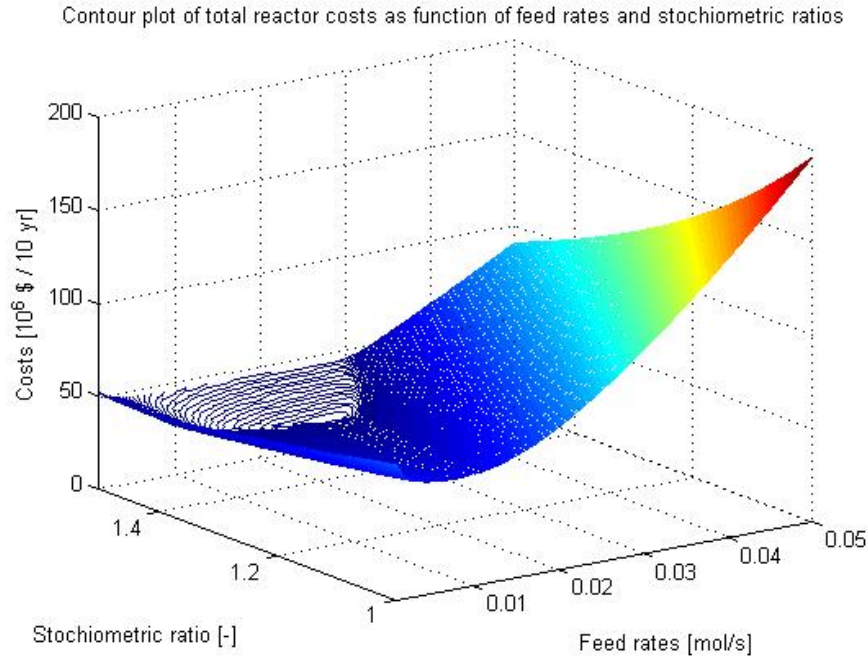


Abbildung 8: 3D-Plot für Kosten- und Umsatzverhalten bei unterschiedlichen Ammoniak und Methan Verhältnissen.

2.4 Ergebnisse und Kosten

Für die Kostenberechnung wurden folgende Parameter gewählt: Länge $L = m$, stöchiometrisches Verhältnis von Methan:Ammoniak 1:1.05, eine maximale Aus-sentemperatur von $T = 1600 + K$, Rohre mit Innendurchmesser $d_i = 15 \text{ mm}$ und einer Wanddicke $d_w = 2.5 \text{ mm}$. Der Feedstrom wird auf $T_F = 700 \text{ K}$ vorgewärmt. Der Druck wurde als konstant auf $p = 1 \text{ atm}$ angenommen

Für minimale Kosten einer Jahresproduktion von 10000 t pro Jahr ergeben sich eine benötigte Zufuhr von Ammoniak von 50 kg/h (resp. 0.816 mol/s) und für Methan 45 kg/h (resp. 0.077 mol/s). Um die gewünschte Produktion zu erreichen müssen 2198 Rohre verwendet werden. Die Flussraten am Ende des Reaktors betragen $F_{\text{NH}_3} = 0.8624 \text{ mol/s}$, $F_{\text{CH}_4} = 6.5339 \text{ mol/s}$, $F_{\text{N}_2} = 3.3206 \text{ mol/s}$, $F_{\text{H}_2} = 48.5420 \text{ mol/s}$ und $F_{\text{HCN}} = 12.8601 \text{ mol/s}$ und die Austrittstemperatur ist $T = 1517 \text{ K}$. Damit sind ein Umsatz von 66.3 % bezogen auf Methan und eine Ausbeute von 52.9 % erreicht. Der benötigte Energiebedarf beläuft sich auf 4.95 MW.

2.4.1 CAPEX

Die "Capital expenditures" (CAPEX) setzen sich für den Reaktor aus den Kosten für die Rohre und die zwei Wärmetauscher (vor und nach dem Reaktor) zu-

sammen. Sie betragen im Falle von 2198 Rohren und einem Wärmetauscher der Methan und Ammoniak von 298 K auf 700 K aufgeheizt und einem Wärmetauscher, der die Austrittstemperatur auf die für den Absorber benötigten 363 K abkühlt, 113450 US\$ pro Jahr.

2.4.2 OPEX

Die „Operational expenditures“ (OPEX) setzten sich aus den Kosten für Edukte, in diesem Fall Ammoniak und Methan, sowie aus den Kosten der durch Energieprozesse benötigten Stoffe zusammen. Mit der oben erwähnten Zufluss an Edukten, sowie einem Kühlwasserverbrauch von $2.1 \cdot 10^8 \text{ kg h}^{-1}$ und einem Erdgasverbrauch von 4.3 kg h^{-1} für Wärmetauscher und Reaktor ergeben sich OPEX von 5.5 MUS\$/a.

Die Gesamtkosten belaufen sich somit auf 5.6 MUS\$/a

Anzahl Rohre	2198
Umsatz	66.3
Ausbeute	52.9
Endtemperatur [K]	1517
Energie [MW]	5
CAPEX [M\$ a ⁻¹]	0.1134
OPEX [M\$ a ⁻¹]	5.5

Tabelle 2: Endergebnisse des Reaktors.

3 Absorber

3.1 Methode

3.1.1 Ammoniak-Reaktivabsorber

Um die Dimension und Effizienz des Reaktivabsorbers zur Entfernung des Ammoniaks aus dem Outputstrom des Reaktors zu bestimmen, wurde zunächst die Temperatur, welche im Inneren der Kolonne als konstant angenommen wurde, mit Hilfe der Energiebilanz über In- und Outputströme des Absorbers bestimmt. Zusätzlich wurde ein Reaktionsterm eingefügt, welcher die bei der Umwandlung von Ammoniak und Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat entstehende Wärme berücksichtigt:

$$E_{IN} = E_{OUT} + E_{RCT} \quad (19)$$

$$G \cdot h_G^{in} + L \cdot h_L^{in} = G \cdot h_G + L \cdot h_L + G \cdot \frac{(y_{\text{NH}_3}^{in} - y_{\text{NH}_3})}{2} \cdot r \Delta H \quad (20)$$

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T c_p dT \quad (21)$$

$$h_0 = \sum (x_i \cdot h_{0,i}) \quad (22)$$

$$c_p = \sum (x_i \cdot c_{p,i}) \quad (23)$$

G : Gasstrom, L : Flüssigkeitsstrom, h_0 : Enthalpie bei Standardbedingungen, c_p : Wärmekapazität, $r\Delta H$: Reaktionsenthalpie

Um die Nichtidealität der Gase und Flüssigkeiten zu berücksichtigen, wurde für die Wärmekapazitäten aller Komponenten (mit Ausnahme von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat, sowie Blausäure im flüssigen Zustand) eine Temperaturabhängigkeit nach Shomate angenommen (Koeffizienten siehe Tabelle 9)^[1]:

$$c_{p,i} = A_i + B_i \cdot t + C_i \cdot t^2 + D_i \cdot t^3 + E_i \cdot t^{-2} \quad (24)$$

$$t = T/(1000K) \quad (25)$$

$A/B/C/D/E$: Shomate-Koeffizienten

Die für die Berechnung der Temperatur nötige Zusammensetzung der Outputströme (Gas- und Flüssigkeitsstrom) wurde über die vorgegebene Maximalkonzentration des Ammoniaks im Gasoutputstrom von 100 ppm ermittelt. Für die zur Umwandlung des Ammoniaks in Ammoniumsulfat nötige Menge Schwefelsäurelösung wurde eine Stöchiometrie von 1.1 Äquivalenten bezüglich des Ammoniaks angenommen und die Verdünnung so gewählt, dass die Temperatur im Absorber 60°C nicht überstieg.

Um die Höhe der Kolonne H zu bestimmen, wurden die Höhe und Zahl der Übertragungseinheiten (HTU bzw. NTU) anhand folgender Beziehungen ermittelt:

$$H = HTU \cdot NTU \quad (26)$$

$$NTU = \ln \frac{y_{\text{NH}_3}^{\text{in}}}{y_{\text{NH}_3}} \quad (27)$$

$$HTU = HG + \frac{m}{L/G} \cdot HL \quad (28)$$

Hierbei unterscheiden HG und HL den Beitrag des Massentransports in der gasförmigen und in der flüssigen Phase zur Höhe der Übertragungseinheiten. Aufgrund der sofortigen Reaktion von Ammoniak mit Schwefelsäure in der flüssigen Phase kann die Konzentration der gasförmigen Spezies dort gleich null angenommen werden, was die Gleichgewichtskonstante m ebenso gleich null setzt. Somit vereinfacht sich die Gleichung zu

$$HTU = HG. \quad (29)$$

Der Beitrag des Massentransports in der gasförmigen Phase HG lässt sich anhand folgender Beziehungen ermitteln:

$$HG = \frac{G}{A \cdot kG \cdot a} \quad (30)$$

A : freie Durchschnittsfläche, kG : Massentransports-Koeffizient, a : Oberfläche pro Packungsvolumen.

Der Massentransports-Koeffizient berechnet sich für den vorliegenden Fall einer gepackten Säule unter Verwendung von Raschig-Ringen als Packungsmaterial wie folgt^[2]:

$$kG = 5.23 \cdot a_p \cdot \frac{D}{RT} \cdot \left(\frac{G_m}{a_p \cdot \mu_G} \right)^{0.7} \cdot Sc^{1/3} \cdot (a_p \cdot d_p)^{-2} \cdot p \quad (31)$$

a_p : Packungsfaktor (trocken), D : Diffusionskoeffizient, R : Gaskonstante, T : Temperatur, G_m : Massenflux des Gasstroms, μ_G : Viskosität der Gasmischung, Sc : Schmidtzahl, d_p : Durchmesser des Packungsmaterials, p : Druck.

Der zugehörige Diffusionskoeffizient von Ammoniak in Wasserstoff (der Gasstrom besteht zum grössten Teil aus Wasserstoff) wurde anhand der Fuller Gleichung berechnet^[3]:

$$D = 10^{-3} \cdot \frac{T^{1.75} \cdot \sqrt{\frac{1}{MW_1} + \frac{1}{MW_2}}}{p \cdot \left(V_1^{1/3} + V_2^{1/3} \right)^2} \quad (32)$$

MW : molare Masse von H_2 (1) und NH_3 (2), V : molares Volumen von H_2 (1) und NH_3 (2)

Die zur Berechnung der für die Schmidtzahl richtigen Viskosität und Dichte der Gasmischung wurde anhand von Werten bei verschiedener Temperatur extrapoliert^[4], um deren nicht-idealen Verhalten Rechnung zu tragen. Die Viskositäten der einzelnen Gase wurden mit Hilfe einer empirischen Korrelation kombiniert^[5]:

$$\mu_G = \sum_i \frac{x_i \cdot \mu_i}{\sum_j x_i \cdot \Phi_{ij}} \quad (33)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_j}} \cdot \left(\frac{MW_j}{MW_i} \right)^{1/4} \right)^2}{\sqrt{8 \cdot \left(1 + \frac{MW_i}{MW_j} \right)}} \quad (34)$$

Für die Berechnung der Gasdichte wurde hingegen ideales Verhalten angenommen, da sich diese nur unwesentlich im betrachteten Temperaturbereich ändert.

Um mit idealem Verhalten zu vergleichen, wurden alle Materialkonstanten als temperaturunabhängig angenommen und die Outputdaten miteinander verglichen.

3.1.2 Blausäure-Absorber

Im Grunde genommen verhält sich der zweite Absorber, der zur Absorption der produzierten Blausäure in Wasser verwendet wird, recht ähnlich wie der Reaktivabsorber. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die Abweichungen vom ersten Absorber genannt.

Da HCN lediglich physikalisch absorbiert wird und im Wasser nicht weiter reagiert, entfällt der Reaktionsterm in der Energiebilanz:

$$E_{IN} = E_{OUT} \quad (35)$$

$$G^{in} \cdot h_G^{in} + L^{in} \cdot h_L^{in} = G \cdot h_G + L \cdot h_L \quad (36)$$

Es ist zu beachten, dass die Molenströme, welche sich im vorherigen Absorber über die gesamte Kolonne nur geringfügig änderten und deshalb als konstant angenommen werden konnten, im HCN-Absorber angepasst werden müssen, weshalb zwischen G_{in}/L_{in} und G_{out}/L_{out} unterschieden werden muss.

Die Zusammensetzung der Outputströme lässt sich wiederum über die vorgegebene Maximalkonzentration von Blausäure im ausgehenden Gasstrom von 10 ppm bestimmen.

Da im Blausäure-Absorber die Konzentration von gasförmigem HCN im Wasser aufgrund fehlender Reaktion nicht gleich null gesetzt werden kann, muss der im vorigen Absorber vernachlässigte HL Term in der HTU Berechnung berücksichtigt werden. Um diesen zu bestimmen wurden folgende Beziehungen verwendet:

$$HL = \frac{L}{A \cdot kL \cdot a} \quad (37)$$

A : freie Durchschnittsfläche, kL : Massentransports-Koeffizient, a : Oberfläche pro Packungsvolumen

Analog zur Gasphase berechnet sich der Massentransports-Koeffizient nach^[2]:

$$kL = \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\mu_{H_2O} \cdot g} \right)^{-1/3} \cdot 0.0051 \cdot \left(\frac{L_m}{a_w \cdot \mu_{H_2O}} \right)^{2/3} \cdot Sc_l^{-1/2} \cdot (a_p \cdot d_p)^{0.4} \cdot \frac{MW_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad (38)$$

ρ_{H_2O} : Dichte von Wasser, μ_{H_2O} : Viskosität von Wasser, a_w : Packungsfaktor (nass), a_p : Packungsfaktor (trocken), g : Erdbeschleunigung, R : Gaskonstante, T : Temperatur, L_m : Massenflux des Flüssigkeitsstroms, Sc_l : Schmidtzahl, MW_{H_2O} : Molare Masse von Wasser, d_p : Durchmesser des Packungsmaterials

Der zur Berechnung der Schmidzahl benötigte Diffusionskoeffizient von HCN in Wasser wurde anhand der empirischen Wilke-Chang Gleichung bestimmt^[6]:

$$D_l = 1.173 \cdot 10^{-13} \cdot \sqrt{2.6 \cdot MW_{H_2O} \cdot T / (\mu_{H_2O} \cdot 1000 \cdot (V_{HCN})^{0.6})} \quad (39)$$

V_{HCN} : Molares Volumen von HCN

Die Höhe der Übertragungseinheiten lässt sich nun anhand von

$$HTU = HG + \frac{m}{L/G} \cdot HL \quad (40)$$

berechnen, wenn man für die Gleichgewichtsbedingung einen temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten, der anhand experimenteller Daten extrapoliert wurde^[7], verwendet:

$$m = \frac{H}{p} \quad (41)$$

m : Gleichgewichtskonstante, H : Henry-Koeffizient, p : Druck

Die Zahl der Übertragungseinheiten berechnet sich im Falle des zweiten Absorber auch unterschiedlich wie folgt:

$$NTU = \frac{A}{A-1} \cdot \log \frac{1 - \frac{\alpha}{A}}{1 - \alpha} \quad (42)$$

$$A = \frac{L}{mG} \quad (43)$$

$$\alpha = \frac{y_{HCN}^{in} - y_{HCN}}{y_{HCN}^{in} - m \cdot x_{HCN}^{in}} \quad (44)$$

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Berechnung der beiden Absorptionskolonnen erfolgte einerseits unter der Annahme temperaturunabhängiger Materialkonstanten (c_p , μ , ρ , σ , H) (in Tabelle ?? aufgelistet in der Spalte "ideal"), andererseits mit im betrachteten Temperaturbereich intrapolierten Daten (in Tabelle ?? aufgelistet in der Spalte "nicht-ideal"). Die anpassbaren Werte beider Kolonnen wurden nach Optimierung von Reaktor und Destillation dahingehend verändert, dass mit dem vorgegebenen, optimalen Reaktoroutput der gewünschte, zur bestmöglichen Trennung in der Destillation nötige Output nach dem Blausäureabsorber erhalten wurde. Dabei wurden die Leerrohrgeschwindigkeiten beider Absorber so gewählt, dass der Druckabfall über die jeweilige Kolonne vernachlässigbar und die Sicherheit der Anlage gewährleistet ist. Die Menge Prozesswasser im Ammoniak-Reaktivabsorber, welche über den Anteil an Schwefelsäure in der Lösung bestimmt wurde, wurde so festgelegt, dass die Endtemperatur des Absorbers um 60°C zu liegen kommt.

	Ammoniak		Blausäure	
	ideal	nicht-ideal	ideal	nicht-ideal
HTU [m]	0.28	0.27	0.48	0.39
NTU	5	5	24	10
Höhe [m]	1.40	1.35	11.68	3.94
Durchmesser [m]	1.46	1.51	1.65	1.43
T_{in} (Gas/Fl.keit) [K]	363/293	363/293	310/293	333/293
T_{out} [K]	310	333	309	302
Leerrohrgeschwindigkeit [m s^{-1}]	1.1	1.1	1.1	1.1
Durchfluss (Gas) [kt a^{-1}]	18.48	18.48	8.47	8.47
Durchfluss (Fl.keit) [kt a^{-1}]	51.00	51.00	321.22	321.22
Schwefelsäurelösung [wt%]	3	3	-	-
Schwefelsäure [kt a^{-1}]	1.34	1.34	-	-
Prozesswasser [kt a^{-1}]	42.43	42.43	0.003	0.003
Abwasser [kt a^{-1}]	44.19	44.19	-	-
Schwefelsäurekosten [$\text{M\$ a}^{-1}$]	0.13	0.13	-	-
Prozesswasserkosten [$\text{M\$ a}^{-1}$]	0.006	0.006	0.00	0.00
Abwasserkosten [$\text{M\$ a}^{-1}$]	0.09	0.09	-	-
Kolonnenkosten [MUS\$]	0.10	0.10	0.29	0.17
Wärmetauscher 3 (Kauf) [M\$]	-	-	0.37	0.37
Wärmetauscher 4 (Kauf) [M\$]	-	-	0.37	0.37
Wärmetauscher 3 (Prozess) [$\text{M\$ a}^{-1}$]	-	-	0.35	0.42
Wärmetauscher 4 (Prozess) [$\text{M\$ a}^{-1}$]	-	-	0.00	0.00
Wärmetauscher 3 (Energie) [MW]	-	-	1.92	2.25
Wärmetauscher 4 (Energie) [MW]	-	-	3.62	3.62
CAPEX [M\$]	0.10	0.10	1.05	0.92
OPEX [$\text{M\$ a}^{-1}$]	0.22	0.22	0.35	0.42
TOTEX (beide) [$\text{M\$ a}^{-1}$]	ideal	0.69	nicht ideal	0.74

Tabelle 3: Endwerte des Absorbers

Scheint sich auch die entgültige Höhe des ersten Absorbers in beiden Fällen nicht stark zu unterscheiden, weicht die berechnete Temperatur innerhalb der Kolonne im idealen Fall jedoch um mehr als 20°C vom nicht-idealen Fall ab. Dies hätte zur Folge, dass die ideale Berechnung eine tiefere Temperatur voraussagt, als sie tatsächlich im Absorber vorliegt, was vor allem bei höherprozentigen Schwefelsäurelösungen zu Problemen führt (berechnete Temperatur $< 100^{\circ}\text{C}$, tatsächliche Temperatur $> 100^{\circ}\text{C}$, somit wässrige Phase nicht mehr im flüssigen Zustand, vgl. Abb9).

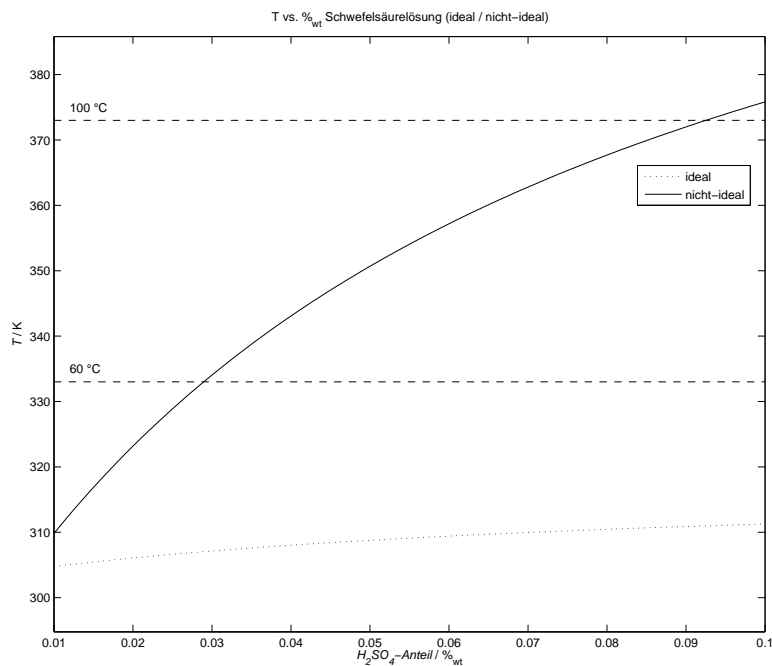


Abbildung 9: Abhängigkeit der Temperatur vom Anteil der Schwefelsäure in Lösung. Die starke Abweichung vom idealen zum nicht-idealen Verhalten ist deutlich sichtbar.

Betrachtet man den zweiten Absorber, fällt sofort die starke Abweichung in der Höhe des Absorbers ins Auge, welche aus dem als konstant angenommenen Henrykoeffizienten im idealen Fall resultiert. Dies hätte bei der Ausführung der Kolonne nach diesen ideal berechneten Werten zur Folge, dass sich die Output-zusammensetzung der Flüssigphase ändern würde, was einen optimalen Prozess der nachfolgenden Destillationskolonne nicht mehr garantieren könnte. Kostentechnisch resultiert die Berechnung mit Annahme von idealem Verhalten vor allem in geringeren operativen Ausgaben (OPEX), was durch den verminderten Temperaturunterschied zwischen HCN-Absorber und Destillations-

kolonne zu erklären ist, welcher die benötigte Erdgasmenge zur Erhitzung auf Siedetemperatur stark senkt. Diese Fehlberechnung und die Annahme einer grösseren Absorptionskolonne hätten gesamthaft eine Abweichung von $-50\,000\ \$$ zum tatsächlichen, nicht-idealen Fall zur Folge.

Betrachtet man schliesslich noch die Energie, die für beide Wärmetauscher zwischen HCN-Absorber und Destillationskolonne benötigt wird, fällt auf, dass diese mit zusammen 5.87 MW den Grossteil der in der gesamten Produktionsanlage benötigten Energie von 8.97 MW ausmacht. Vergleicht man diesen Wert mit dem Energieverbrauch der ersten beiden Wärmetauscher direkt vor und nach dem Reaktor von zusammen 0.83 MW, erscheint er noch bemerkenswerter. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass im Falle der ersten beiden Wärmetauscher nur Gasströme viel geringerer Flussraten erwärmt bzw. abgekühlt werden, wohingegen im Falle des dritten und vierten die Temperatur ein Flüssigkeitsstroms geändert wird.

4 Destillation

4.1 Methoden

Es wurden insgesamt drei unterschiedliche Methoden verwendet, um die Dimensionen und Eigenschaften der Destillationskolonne zur Trennung von Blausäure und Wasser zu berechnen. Dabei wurden die Fenske-Gleichung, die Underwood-Gleichung, die Gilliland Korrelation, sowie die graphische McCabe-Thiele Methode verwendet, um die Trennstufenanzahl und die Rücklauftrate zu bestimmen. Ein möglicher Druckabfall innerhalb der Kolonne wurde vernachlässigt, sodass ein konstanter Druck von 1 bar angenommen wurde.

Im ersten Fall wurde von einer idealen Mischung ausgegangen. Unter Verwendung des Raoult'schen Gesetztes wurden die relativen Flüchtigkeiten (Gl.45) an drei unterschiedlichen Positionen (Kopf, Feed, Sumpf) innerhalb der Kolonne berechnet und geometrisch gemittelt.

$$a_i = \frac{p_{\text{HCN}}^S(T_i)}{p_{\text{H}_2\text{O}}^S(T_i)} \quad (45)$$

Die benötigten Dampfdrücke der beiden Komponenten wurden mit der Antoine-Gleichung ermittelt.

$$\log p_i^S = A_i - \frac{B_i}{T_i + c_i} \quad (46)$$

p^s : Dampfdruck [mmHg], T : Temperatur [$^{\circ}\text{C}$], A,B,C: Antoine-Parameter (Anhang Tabelle 10).

Mit Hilfe der Fenske-Gleichung (Gl.47) wurde die minimale Anzahl von Trennstufen aus dem gemittelten Wert für die relative Flüchtigkeit und den Spezifi-

kationen berechnet.

$$N_s + 1 = \frac{\log\left(\frac{x_{lk,D} x_{hk,B}}{x_{hk,D} x_{lk,B}}\right)}{\log(a_{lk/hk})} \quad (47)$$

Für die minimale Rücklauftrate wurden die zwei Underwood-Gleichungen (Gl.(48) (49)) benutzt, mit einem Zufluss im flüssig, gesättigten Zustand.

$$\sum_i \frac{a_{i/hk} z_i}{a_{i/hk} - \Theta} = 1 - q \quad (48)$$

$$\sum_i \frac{a_{i/hk} x_{D,i}}{a_{i/hk} - \Theta} = RR_{min} + 1 \quad (49)$$

Die tatsächliche Trennstufenanzahl wurde mit der Gilliland Korrelation (Gl.52) ermittelt, wobei zunächst ein willkürlicher Faktor von 1.2 für die tatsächliche Rücklauftrate angenommen wurde, der später durch Optimierung angepasst wurde.

$$Y = \frac{N_s - N_{min}}{N_s + 1} \quad (50)$$

$$X = \frac{RR - RR_{min}}{RR + 1} \quad (51)$$

$$Y = 1 - \exp\left(\left(\frac{1 + 54.4X}{11 + 117.2X}\right) \cdot \left(\frac{X - 1}{\sqrt{X}}\right)\right) \quad (52)$$

Mit der tatsächlichen Trennstufenanzahl wurden Höhe, Durchmesser und die Kosten der Kolonne berechnet. Zur Berechnung der Energiebilanz wurde angenommen, dass der Wasseranteil im Kondensator vernachlässigbar klein ist und somit die Enthalpiedifferenz genau der Verdampfungsenthalpie von Blausäure entspricht.

$$Q_c = \Delta H_{vap,HCN} V_1 \quad (53)$$

Dadurch konnten die benötigte Menge an Kühlwasser und die Größe und Kosten des Kondensators berechnet werden.

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{Q_c}{c_{P,H_2O} \Delta T_{H_2O}} M_{H_2O} \quad (54)$$

Aufgrund der Energieerhaltung wurde der Energiebedarf, Größe und Kosten des Verdampfers aus der Enthalpie des Feeds und der Leistung des Kondensators bestimmt.

$$Q_r = D h_D + B h_B - F h_F - Q_c \quad (55)$$

Es wurde angenommen, dass der Verdampfer durch Wasserdampf mit einer Temperatur von 160 °C geheizt wird.

Der zweite Fall betrachtet eine nicht ideale Mischung, die mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten beschrieben wurde. Diese wurden aus dem NRTL-Modell (Non-Random-Two-Liquid) erhalten.

$$\gamma_{HCN} = \exp\left(x_2^2 \left[T_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{T_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \right) \quad (56)$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \exp \left(x_1^2 \left[T_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{T_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \right) \quad (57)$$

$T_{12} = \frac{A_{12}}{RT}$, $T_{21} = \frac{A_{21}}{RT}$, $G_{12} = \exp(-\alpha_{12} T_{12})$, $G_{21} = \exp(-\alpha_{12} T_{21})$, $x_1 = \text{HCN}$, $x_2 = \text{H}_2\text{O}$, A_{12} , A_{21} , α_{12} : siehe Anhang Tabelle 11.

Es wurde analog zum ersten Fall vorgegangen, wobei die relative Flüchtigkeit nun unter Einfluss der Aktivitätskoeffizienten ermittelt wurden.

$$a_i = \frac{p_{\text{HCN}}^S(T_i) \cdot \gamma_{\text{HCN}}(x_i, T_i)}{p_{\text{H}_2\text{O}}^S(T_i) \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}(x_i, T_i)} \quad (58)$$

Im dritten Fall wurde wiederum eine nicht ideale Mischung unter Annahme des NRTL- Modells wie im zweiten Fall betrachtet. Allerdings wurde nicht die analytische Underwood-Gleichung zur Berechnung der minimalen Rückflussrate verwendet, sondern die graphische McCabe-Thiele Methode.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Wie durch Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe des NRTL-Modells und dem Zeichnen des dazugehörigen xy-Diagrammes des binären Wasser-Blausäure Systems ersichtlich wird, verhält sich die Mischung stark nicht ideal (siehe Fig. 10). Dieser Umstand resultiert in teilweise großen Unterschieden in den Ergebnissen für die Destillationskolonne, je nachdem mit welcher Methode gerechnet wurde.

	Ideal	Nicht-ideal	
		Underwood	McCabe-Thiele
Feedtemperatur [K]	386.57	351.84	351.84
Relative Flüchtigkeit	13.93	17.55	60.71
Rückflussrate (min.)	3.66	2.86	0.78
Rückflussrate	3.74	2.92	0.82
Rückflussrate Faktor (opt.)	1.0222	1.0232	1.0455
Trennstufenanzahl (min.)	5.38	4.87	-
Trennstufenanzahl	18.46	16.95	22.00
Kolonnenhöhe [m]	11.08	10.17	13.20
Kolonnendurchmesser [m]	1.45	1.32	0.91
Kolonnenkosten [M\$]	0.784	0.655	0.508
Kondensatorkühlleistung [MW]	1.52	1.25	0.59
Verdampferwärmeleistung [MW]	1.68	2.17	1.53
Kondensatoroberfläche [m ²]	275.39	227.85	107.91
Verdampferoberfläche [m ²]	39.99	51.72	36.45
Kondensatorkosten [M\$]	0.963	0.851	0.524
Verdampferkosten [M\$]	0.274	0.324	0.258
Kühlwasserkosten [M\$ a ⁻¹]	0.209	0.172	0.081
Wasserdampfkosten [M\$ a ⁻¹]	0.463	0.600	0.422
CAPEX [M\$]	2.023	1.832	1.291
OPEX [M\$ a ⁻¹]	0.673	0.773	0.504
TOTEX [M\$ a ⁻¹]	0.875	0.956	0.633

Tabelle 4: Übersicht der berechneten Kolonnenparameter und -Kosten.

Die Feedtemperatur beispielsweise unterscheidet sich um fast 17°C, da der Siedepunkt im nicht idealen Fall deutlich unter dem im Fall einer idealen Mischung liegt. Dies führt unter anderem zu großen Temperaturunterschieden innerhalb der Kolonne, die sich auch auf die relative Flüchtigkeiten auswirken. So ist die relative Flüchtigkeit im idealen Fall im Kopf der Kolonne mehr als dreimal so groß wie im Feed oder Boden. Im nicht idealen Fall ist die relative Flüchtigkeit im Kopf sogar mehr als 20, beziehungsweise 30 mal kleiner als im Boden, respektive Feed. Die Annahme konstanter relativer Flüchtigkeiten mit einer Abweichung von maximal 5 % ist daher nicht gegeben, was bei der geometrischen Mittelung der drei relativen Flüchtigkeiten zu einem großen Fehler führt. Dadurch weichen Rücklaufrate und Trennstufenanzahl, die durch Gleichungen (Fenske, Underwood, Gilliland) berechnet wurden, erheblich von den tatsächlichen Werten ab. Im idealen Fall wurde für eine gemittelte relative Flüchtigkeit von 13.93 eine sehr hohe Rücklaufrate von 3.74 und eine Trennstufenanzahl von 18.46 ermittelt. Für den nicht idealen Fall wurde eine ebenso hohe Rücklaufrate von 2.92 und eine Trennstufenanzahl von 16.95 berechnet, bei einer gemittelten relativen Flüchtigkeit von 17.55.

Daher wurde die graphische McCabe-Thiele Methode herangezogen, um die minimale Rücklaufquote zu bestimmen. Diese kann aus der Steigung der Geraden zwischen dem Schnittpunkt der q-Linie und Gleichgewichtslinie und der Spezifikationskomposition im Kopf der Kolonne im xy-Diagramm errechnet werden. Ein minimaler Wert von 0.78 wurde ermittelt, der nach durchgeführter Optimierung eine tatsächliche Rücklaufquote von 0.82 ergab. Durch Zeichnen der beiden zugehörigen Operationslinien im xy-Diagramm wurde die Anzahl der Trennstufen bestimmt.

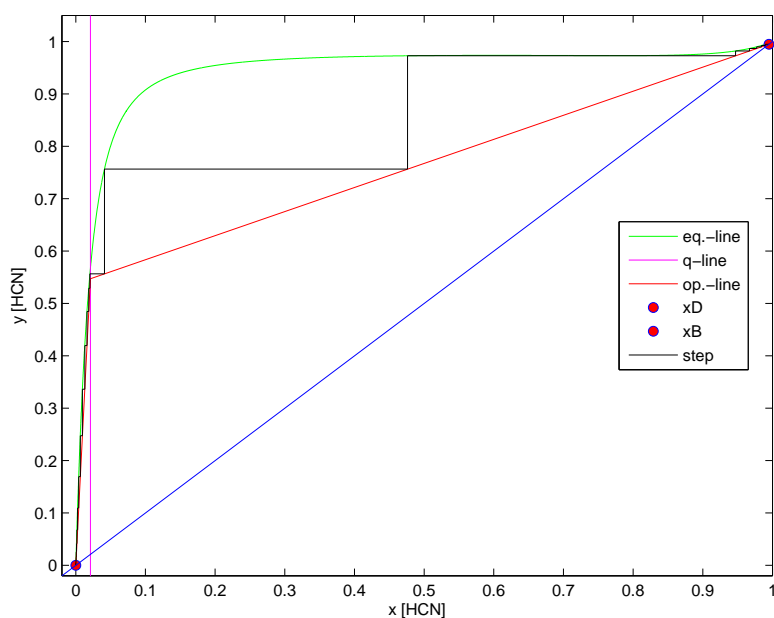


Abbildung 10: xy-Diagramm des binären Blausäure-Wasser Systems, unter Verwendung der McCabe-Thiele Methode.

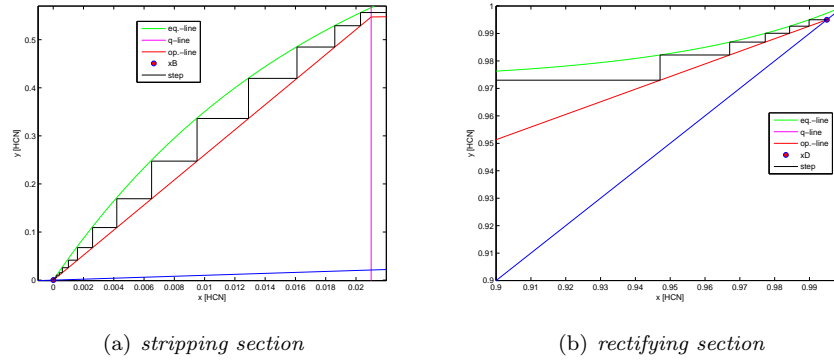


Abbildung 11

Auffällig dabei war, dass sich die insgesamt 22 Trennstufen nicht gleichmäßig auf die *rectifying*, beziehungsweise *stripping section* aufteilen, sondern doppelt so viele in der *stripping section* (14,a) als in der *rectifying section* (7,b) vorhanden sind (siehe Fig.11). Diese Tatsache erklärt, warum durch geometrische Mittelung der relativen Flüchtigkeiten und der Underwood-Gleichung eine deutlich zu hohe Rücklaufquote berechnet wurde. Um dennoch ein plausibles Ergebnis mit dieser Methode zu erzielen, müssten die unterschiedlichen relativen Flüchtigkeiten mit beispielsweise der Anzahl der Trennstufen in beiden Bereichen der Kolonne gewichtet werden. Bei dieser minimalen Rücklaufquote von 0.78 würde der Wert einer gemittelten relativen Flüchtigkeit von 60.71 entsprechen, der sehr nahe an der berechneten relativen Flüchtigkeit auf Feed-Ebene (60.98) liegt.

Schlussendlich wurde sich aus den oben angeführten Gründen für die graphische McCabe-Thiele Methode entschieden und mit den graphisch bestimmten Werten für Rücklaufquote und Trennstufenanzahl weitergerechnet. Die Dimensionen der Destillationskolonne wurden, nach Optimierung der Rücklaufquote in Bezug auf ihre Kosten, auf eine Höhe von 13.2 m und einem Durchmesser von 0.91 m bestimmt. Die Gesamtkosten der Destillationskolonne, inklusive Verdampfer und Kondensator, die eine Wärme-, beziehungsweise Kühlleistung von 0.59 MW, respektive 1.53 MW verrichten, belaufen sich auf knapp 1.3 M\$. Die sonstigen Betriebskosten für Kühlwasser und Wasserdampf belaufen sich auf 0.5 M\$ pro Jahr. Bei einer Abschreibung der Kapitalkosten über 10 Jahre fallen so jährlich Kosten von 0.634 M\$ für den Betrieb der Destillationskolonne an.

4.2.1 Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf die Dimensionen der Destillationskolonne und Optimierung der Rücklaufquote

Es lässt sich zeigen, dass sich Höhe und Durchmesser der Kolonne mit zunehmender Rücklaufquote unterschiedlich verändern. Dabei wurde bei dem mit der McCabe-Thiele Methode gefundenen, minimalen Wert der Rücklaufquote angefangen. Je größer die Rücklaufquote, desto größer wird der Durchmesser der Ko-

lonne. Hingegen sinkt bei größer werdender Rücklaufrate die Höhe der Kolonne exponentiell und nähert sich einer minimalen Höhe von 2.92 m asymptotisch an. Die Funktion der Kolonnenkosten in Hinblick auf die Rücklaufrate fällt erst exponentiell ab, durchläuft bei einem Faktor von 1.72 des minimalen Rücklaufverhältnisses ein Minimum und steigt danach wieder linear mit zunehmender Rücklaufrate.

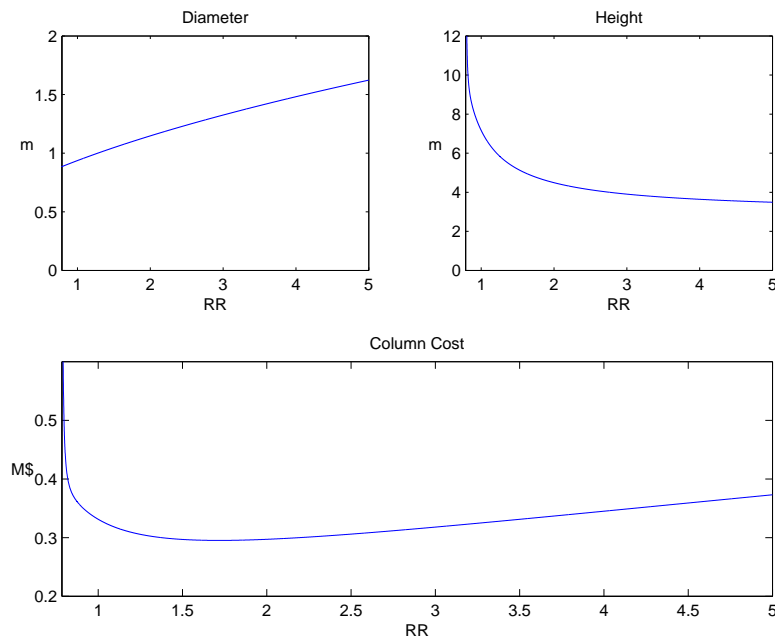


Abbildung 12: Veränderung der Destillationskolonnen Dimensionen als Funktion der Rücklaufrate

Die tatsächliche Rücklaufrate wurde allerdings in Hinblick auf die totalen, jährlich anfallenden Kosten (TOTEX) optimiert. Diese beinhalten, neben den Kapitalkosten der Destillationskolonne, auch die Kosten für Kondensator und Verdampfer pro Jahr mit einer zehnjährigen Abschreibung. Ebenso enthalten die totalen Kosten auch die jährlich anfallenden Betriebskosten der Kolonne, namentlich Kühlwasser und Wasserdampf. Der so gefundene Faktor der minimalen Rücklaufrate beträgt 1.05.

Feed NH ₃ [kt a ⁻¹]	Feed CH ₄ [kt a ⁻¹]	Produktion HCN [kt a ⁻¹]	OPEX [M\$ a ⁻¹]	CAPEX [M\$]	TOTEX [M\$ a ⁻¹]
9.99	8.96	10	6.65	3.44	6.99

Tabelle 5: Gesamtprozessergebnisse

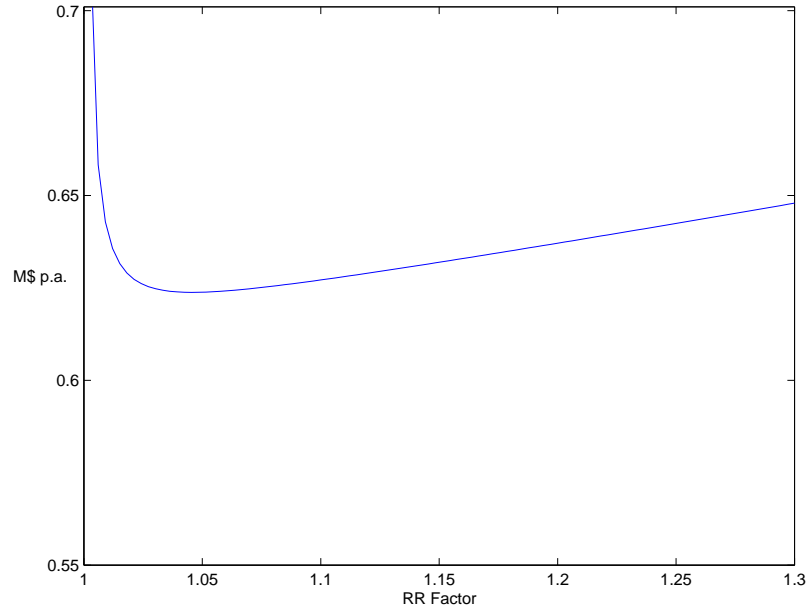


Abbildung 13: TOTEX als Funktion des Rücklafrate-Faktors
 $RR_{opt.} = RR_{min} \cdot \text{Faktor}$

5 Ergebnisse und Diskussion

Die durchgeführte Modellierung des BMA-Prozesses liefert bei einem Feed von 8.96 kt a^{-1} CH₄ und 9.99 kt a^{-1} NH₃ eine Produktion von 10 kt a^{-1} , wofür laufend Kosten (operating expenses, *OPEX*) von $6.65 \text{ M$ a}^{-1}$ anfallen. Die einmaligen Kosten (capital expenses, *CAPEX*) für die modellierte Anlage betragen $3.44 \text{ M$}$. Insgesamt werden 8.97 MW an Energie benötigt, und die totalen Kosten (total expenses, *TOTEX*) betragen $6.99 \text{ M$ a}^{-1}$.

Die Qualität unseres Endproduktes ist in unserem Fall 99.5 mol %. Die Produktivität beläuft sich auf $10\,000\text{ t a}^{-1}$ bei einer Laufzeit von 8000 h a^{-1} . Ökonomisch betrachtet beläuft sich der Umsatz durch produzierte HCN bei einem Preis von $1449\text{ \$ t}^{-1}$ auf $14.5\text{ M\$ a}^{-1}$. Dies liegt deutlich über den *TOTEX* von $6.54\text{ M\$ a}^{-1}$, was zu dem Schluss führt, dass der gewählte Prozess in dieser Ausführung äußerst rentabel ist.

Umwelttechnisch gesehen benötigt die Anlage zum Operieren ein fließendes Gewässer zur Kühlung. Das dem Gewässer entnommene Kühlwasser wird um 5 K erwärmt, bevor es zurückgespielen wird. Je nach Flussrate des Gewässers könnte dies eventuell zu einer Beeinträchtigung der lokalen Tier- und Pflanzenwelt führen.

Zusätzlich muss beachtet werden, dass HCN sehr giftig ist und auf keinen Fall unbeabsichtigt aus der Anlage austreten darf. Um dies zu gewährleisten sollten besondere Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. Für den unwahrscheinlichen Ernstfall, dass doch ein Unfall mit Austritt giftiger Substanzen geschieht, sollte die Anlage auch nicht in Wohngebieten angesiedelt werden.

6 Ausblick

Basierend auf den Ergebnissen unserer Modellierung und Kostenoptimierung kann man zu dem Schluss kommen, dass die betrachtete Anlage sehr rentabel ist und in den Jahren nach ihrer Fertigstellung große Gewinne erzielen wird. Es existieren zwar einige Bedenken im Bereich Umweltschutz, diese sollten sich allerdings mit entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen beschwichtigen lassen. Trotz allem ist es zu empfehlen, die Berechnungen nochmals rigoros zu modellieren, und anschließend die erhaltenen Ergebnisse zu vergleichen.

Literatur

- [1] National Institute of Standards and Technology. 2014; <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [2] Perry, R., Green, D., Eds. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7th ed.; McGraw-Hill, 1997.
- [3] Cussler, E. *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*, 7th ed.; Cambridge University Press, 2007; p 123.
- [4] Handbook of Chemistry and Physics. 2014; <http://hbcnetbase.com>.
- [5] Composition-Dependent Viscosity for Multicomponent Mixtures. 2014; <http://aerojet.engr.ucdavis.edu/fluenthelp/html/ug/node339.htm>.

- [6] Cussler, E. *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*, 7th ed.; Cambridge University Press, 2007; p 131.
- [7] Dortmund Data Bank. 2008.
- [8] Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W.; Grenzheuser, P.; Weidlich, U.; Kolbe, B.; Rarey, J. *Aqueous-Organic Systems*; Chemistry Data Series 1; Deutsche Gesellschaft fuer Chemisches Aparatwesen, 1991; Vol. 1.
- [9] Guevara, F.; McInteer, B.; Wageman, W. *Phys. Fluids* **1969**, *12*, 2493.
- [10] Saxena, S. *High Temperature Science* **1971**, *3*, 168–188.
- [11] Williams, M. M. *Armed Services Technical Information Agency* **1961**, *255963*.

Anhang

A Reaktor

A.1 Modellierung

A.1.1 Bestimmung der Viskositäten von Gasen bei Atmosphärischem Druck und hohen Temperaturen

Eine erste Überlegung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität war die Sutherland-Gleichung.

$$\mu = \mu_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (59)$$

Da diese allerdings nur bis etwa 555 K gültig ist, wurde diese Idee verworfen. Daher wurden zur Bestimmung der Viskosität die Daten bei hohen Temperaturen herangezogen^[9] und geplottet. Hier ist ein Trend ersichtlich. Wenn man diese Viskositäten nun durch die jeweilige Referenzviskosität bei Standardbedingungen Teilt, kann man sehen, dass dieser Wert abhängig von der Temperatur für die betrachteten Gase sehr ähnlich ist. Durch die Daten für alle Gase zusammen wurde jetzt ein quadratischer Fit gelegt. Dieser Fit führt zu folgendem Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur ($[\mu] = \text{Pa s}$):

$$\frac{\mu(T)}{\mu^0} = -2.1 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 0.0022 \cdot T + 0.42 \quad (60)$$

Für die Referenzviskositäten μ^0 wurden folgende Werte verwendet:

- $\mu_{\text{N}_2}^0(283\text{K}) = 1.706 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$
- $\mu_{\text{H}_2}^0(283\text{K}) = 0.861 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$

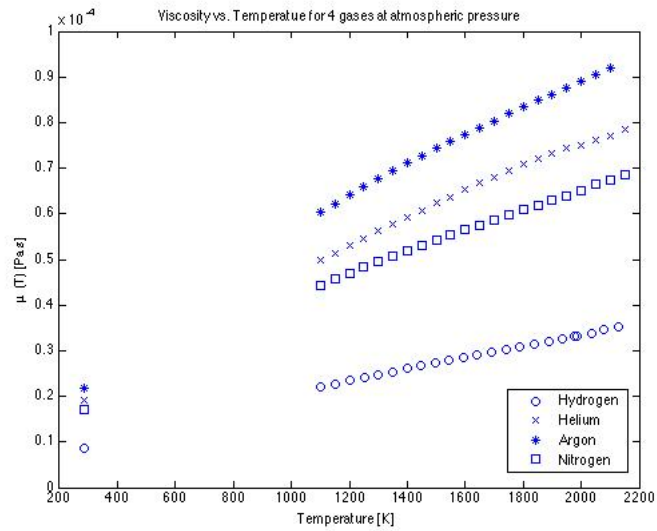


Abbildung 14: Viskositätsverhalten bei hohen Temperaturen.

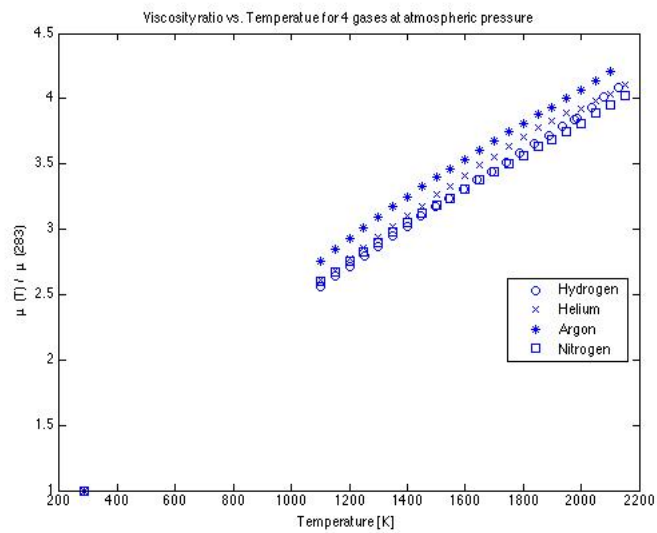


Abbildung 15: Viskositätsverhältnis bei hohen Temperaturen.

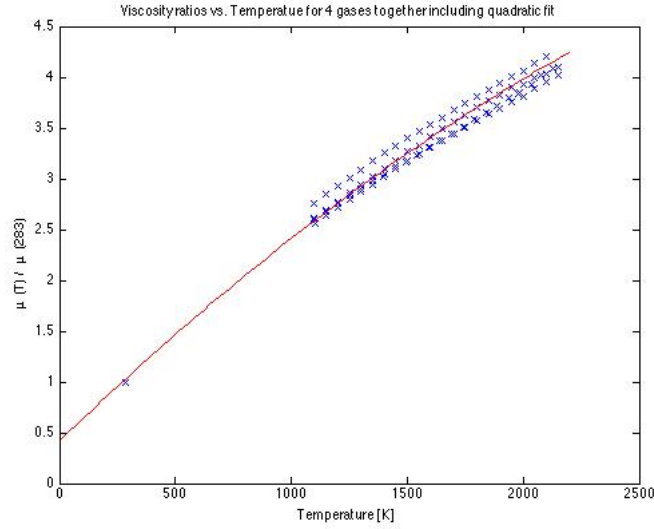


Abbildung 16: Regression der Viskositätsverhältnisse bei hohen Temperaturen.

- $\mu_{\text{CH}_4}^0(283\text{K}) = 1.07 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$
- $\mu_{\text{NH}_3}^0(283\text{K}) = 0.954 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$
- $\mu_{\text{HCN}}^0(303\text{K}) = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$
- $\mu_{\text{Erdgas}}^0(283\text{K}) = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$

Anschließend wurden die einzelnen Viskositäten der Reaktionsmischung über ihre Molenbrüche gewichtet und zusammengefasst:

$$\mu_{rxn} = \frac{1}{F_{tot}} \sum_i F_i \mu_i(T) \quad (61)$$

A.1.2 Berechnung der Dichten mittels idealer Gasgleichung

Die Dichten der Reaktionsmischung wurden zunächst mittels idealer Gasgleichung bestimmt:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \quad (62)$$

Nachdem die einzelnen Dichten bestimmt worden waren, wurden sie wiederum über ihre Molenbrüche gemittelt (Erdgas wurde als CH_4 genähert):

$$\rho_{rxn} = \frac{1}{F_{tot}} \sum_i F_i \rho_i \quad (63)$$

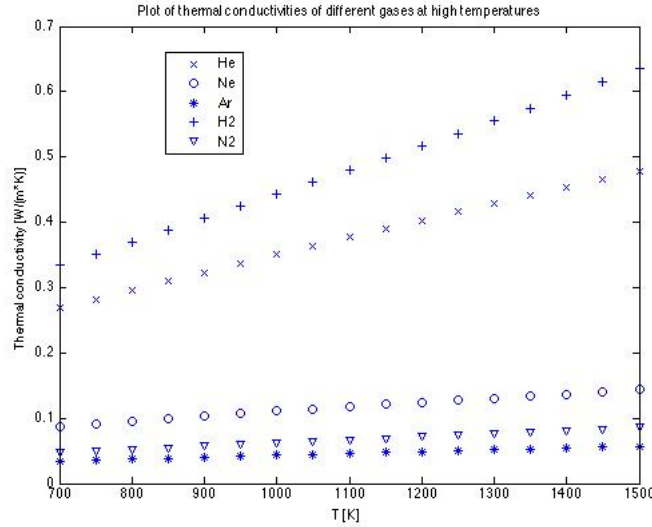


Abbildung 17: Wärmeleitfähigkeitsverhalten bei hohen Temperaturen.

A.1.3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten von Gasen bei atmosphärischem Druck und hohen Temperaturen

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten wurden, analog zur Vorgehensweise bei der Viskosität, Daten^[10] herangezogen und geplottet.

Wiederum sieht man, dass sich die Gase im Verhältnis zu den jeweiligen Standardwerten sehr ähnlich verhalten: Durch die Daten wurde diesmal ein linearer Fit gelegt: Welcher schließlich zu folgendem Zusammenhang führt ($[\lambda] = \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$):

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda^0} = 0.0017 \cdot T + 0.57 \quad (64)$$

Die folgenden Referenzwärmeleitfähigkeiten λ^0 wurden verwendet:

- $\lambda_{\text{N}_2}^0(293\text{K}) = 0.02583 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
- $\lambda_{\text{H}_2}^0(293\text{K}) = 0.1805 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
- $\lambda_{\text{CH}_4}^0(293\text{K}) = 0.0341 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
- $\lambda_{\text{NH}_3}^0(298\text{K}) = 0.0242 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

Kein Wert konnte für die Wärmeleitfähigkeit von gasförmigem HCN bei Standardbedingungen gefunden werden. Dafür wurden die Werte von CH_4 und NH_3 gemittelt. Für Erdgas wurde der Wert von Methan angenommen.

- $\lambda_{\text{HCN}}^0(298\text{K}) \approx 0.0291 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

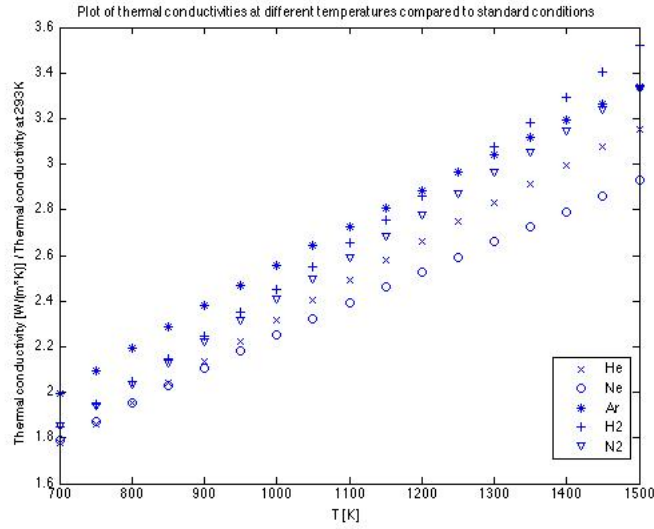


Abbildung 18: Wärmeleitfähigkeitsverhältnis bei hohen Temperaturen.

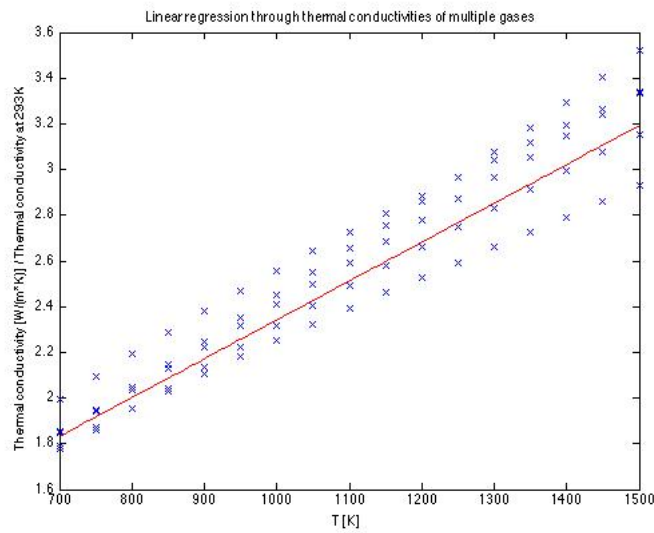


Abbildung 19: Regression des Wärmeleitfähigkeitsverhältnisses bei hohen Temperaturen.

Substanz	a	b	c
N ₂	$0.797126 \cdot 10^1$	$0.349537 \cdot 10^{-3}$	$-0.428312 \cdot 10^6$
H ₂	$0.642855 \cdot 10^1$	$0.86488 \cdot 10^{-3}$	$-0.250591 \cdot 10^5$
CH ₄	$0.199055 \cdot 10^2$	$0.199409 \cdot 10^{-2}$	$-0.49667 \cdot 10^7$
NH ₃	$0.678258 \cdot 10^1$	$0.657373 \cdot 10^{-2}$	$0.213805 \cdot 10^5$
HCN	$0.10544 \cdot 10^2$	$0.194341 \cdot 10^{-2}$	$-0.448416 \cdot 10^6$
Erdgas	$0.199055 \cdot 10^2$	$0.199409 \cdot 10^{-2}$	$-0.49667 \cdot 10^7$

Tabelle 6: Parameter a, b, c

- $\lambda_{\text{CH}_4}^0(293\text{K}) \approx 0.02583 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Die gesamte Wärmeleitfähigkeit wurde wieder folgendermaßen bestimmt:

$$\lambda_{rxn} = \frac{1}{F_{tot}} \sum_i F_i \lambda_i(T) \quad (65)$$

A.1.4 Bestimmung der Wärmekapazitäten

Die Ermittlung der Wärmekapazitäten der Gase bei hohen Temperaturen wurde mithilfe der folgenden Beziehung^[11] bestimmt ($[c_P] = \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$):

$$c_P = a + bT + cT^{-2} \quad (66)$$

Die Parameter a , b und c sind allesamt in oberiger Publikation zu finden, und betragen:

Wiederum wurde die gesamte Wärmekapazität folgendermaßen bestimmt:

$$c_{P,rxn} = \frac{1}{F_{tot}} \sum_i F_i c_{P,i}(T) \quad (67)$$

A.1.5 Berücksichtigung von Nichtidealitäten

Bei Annahme von idealem Verhalten des gasförmigen Reaktionsgemisches wurde die ideale Gasgleichung an folgenden Stellen angewandt:

- Berechnung der totalen Flussrate Q :

$$Q = \frac{RT}{p} \frac{n}{t} = \frac{RT}{p} F_{tot} \quad (68)$$

- Berechnung der Dichten:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \quad (69)$$

Substanz	T_c [K]	$p_c \cdot 10^{-6}$ [Pa]	ω
N ₂	126.2	3.39	0.037
H ₂	33.19	1.32	-0.215
CH ₄	190.564	4.59	0.011
NH ₃	405.65	11.3	0.253
HCN	456.65	5.35	0.407
Erdgas	190.564	4.59	0.011

Tabelle 7: Kritische Daten

Ausgedrückt durch das molare Volumen bedeutet das für die Flussrate Q :

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{V_m n}{t} = V_m F_{tot} \quad (70)$$

Die molaren Volumina wurden wie folgt gemittelt:

$$V_{m,rxn} = \frac{1}{F_{tot}} \sum_i F_i V_{m,i}(T) \quad (71)$$

Für die Dichten:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_i} = \frac{m_i}{V_{m,i} n_i} = \frac{M_i}{V_{m,i}} \quad (72)$$

Zur Berücksichtigung der Nichtidealitäten wurden diese molaren Volumina nun mittels der *Soave-Redlich-Kwong*-Gleichung bestimmt:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)} \quad (73)$$

$$a = \frac{0.427 R^2 T_c^2}{P_c} \quad (74)$$

$$b = \frac{0.08664 R T_c}{P_c} \quad (75)$$

$$\alpha = \left(1 + \left(0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \right) \left(1 - T_r^{0.5} \right) \right)^2 \quad (76)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (77)$$

Wobei ω der azentrische Faktor ist. Die Gleichung wurde mithilfe von *fzero()* von MATLAB numerisch nach V_m gelöst. Die folgenden kritischen Daten^[2] wurden verwendet (für Erdgas wurden die Werte von Methan übernommen):

A.1.6 Bestimmung der Flussrate des Heizgases

Zur Bestimmung der für die Reaktion benötigte Wärme wurden die Mengen N_2 und HCN am Rektorausgang betrachtet, da diese zeigen, wie oft die einzelnen Reaktionen vor sich gegangen sind. Zusammen führt das zu einem Ausdruck für die für die Reaktionen benötigte Energie ($[E_{rxn}] = \text{J mol}^{-1} \text{s}^{-1}$):

$$E_{rxn} = F_{HCN,end} \cdot h_1 + F_{N_2,end} \cdot h_2 \quad (78)$$

Um die Energie zu bestimmen, die notwendig ist, um den Feed entsprechend zu erwärmen, wird das Polynom der temperaturabhängigen Wärmekapazität (Gl.66) integriert:

$$c_{P,i} = a + bT + cT^{-2} \quad (66)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} c_{P,i} dT = \left[aT + \frac{1}{2}bT^2 - cT^{-1} \right]_{T_1}^{T_2} = E_{c_{P,\Delta T,i}} \quad (79)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} c_{P,i} dT = (T_2 - T_1)a + \frac{1}{2}b(T_2 - T_1)^2 - c(T_2 - T_1)^{-1} \quad (80)$$

Somit kann die benötigte Energie für die Erwärmung zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 bestimmt werden. Dies wird für die Feeds von NH_3 und CH_4 gemacht. Daher lautet der Ausdruck für die total benötigte Energie zum Erwärmen ($[E_{heat}] = \text{J mol}^{-1} \text{s}^{-1}$):

$$E_{heat} = E_{c_{P,\Delta T,NH_3}} \cdot F_{NH_3,in} + E_{c_{P,\Delta T,CH_4}} \cdot F_{CH_4,in} \quad (81)$$

Mit der Verbrennungswärme von Erdgas von $E_{Gas,kg} = 39 \cdot 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ und gegebener Dichte (jeweils mit idealer Gasgleichung bzw. SRK berechnet) lässt sich die Flussrate des Erdgases bestimmen ($[Q_{Gas}] = \text{m}^3 \text{s}^{-1}$):

$$Q_{Gas} = \frac{E_{rxn} + E_{heat}}{E_{Gas} \cdot \rho_{Gas}} \quad (82)$$

Substance	$H_0(298.15K)$ [kJ mol ⁻¹]	A	B	C	D	E
HCN	135.1432	32.69373	22.59205	-4.369142	-0.407697	-0.282399
CH ₄	-74.87310	-0.703029	108.4773	-42.52157	5.862788	0.678565
NH ₃	-45.898.06	19.99563	49.77119	-15.37599	1.921168	0.189174
N ₂	0	28.98641	1.853978	-9.647459	16.63537	0.000117
H ₂	0	33.066178	-11.363417	11.432816	-2.772874	-0.158558
H ₂ O _(l)	-285.8304	-203.6060	1523.290	-3196.413	2474.455	3.855326

Tabelle 9: Shomateparameter für die Enthalpieberechnung. in non ideal scenarios for absorbers^[1]

A.2 Kosten

	Menge	Preis in \$ pro Tonne	Kosten in M\$
CAPEX			
Rohre	2198	150000/300 Rohre	0.1098
Wärmetauscher 1	0.323m ²	25000 · $A^{0.65}$	0.0012
Wärmetauscher 2	0.911m ²	25000 · $A^{0.65}$	0.0024
Gesamt CAPEX			0.1134
OPEX			
CH ₄	45kg h ⁻¹	260	2.32
NH ₃	50kg h ⁻¹	240	2.39
Erdgas			
Wärmetauscher 1	6kg h ⁻¹	250	0.017
Reaktor	380kg h ⁻¹	250	0.76
Kühlwasser	2.1 · 10 ⁸ kg h ⁻¹	0.01	0.0086
Gesamt OPEX			5.49
TOTEX			5.6034

Tabelle 8: Auflistung der Reaktorkosten.

B Absorber

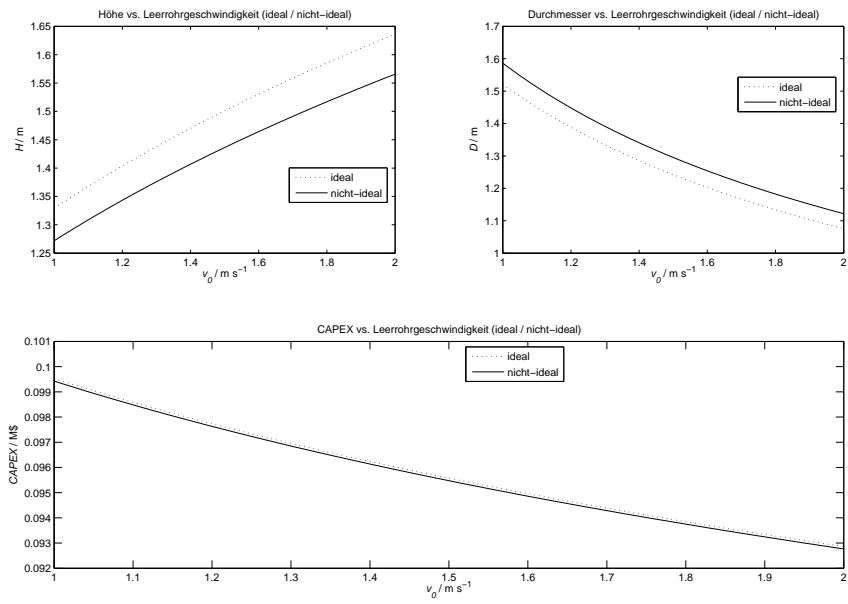


Abbildung 20: Kolonnengrößen und CAPEX im Verhältnis zur Leerrohrgeschwindigkeit im NH_3 -Absorber. Die Berücksichtigung der Nichtidealität ist nicht berücksichtigt.

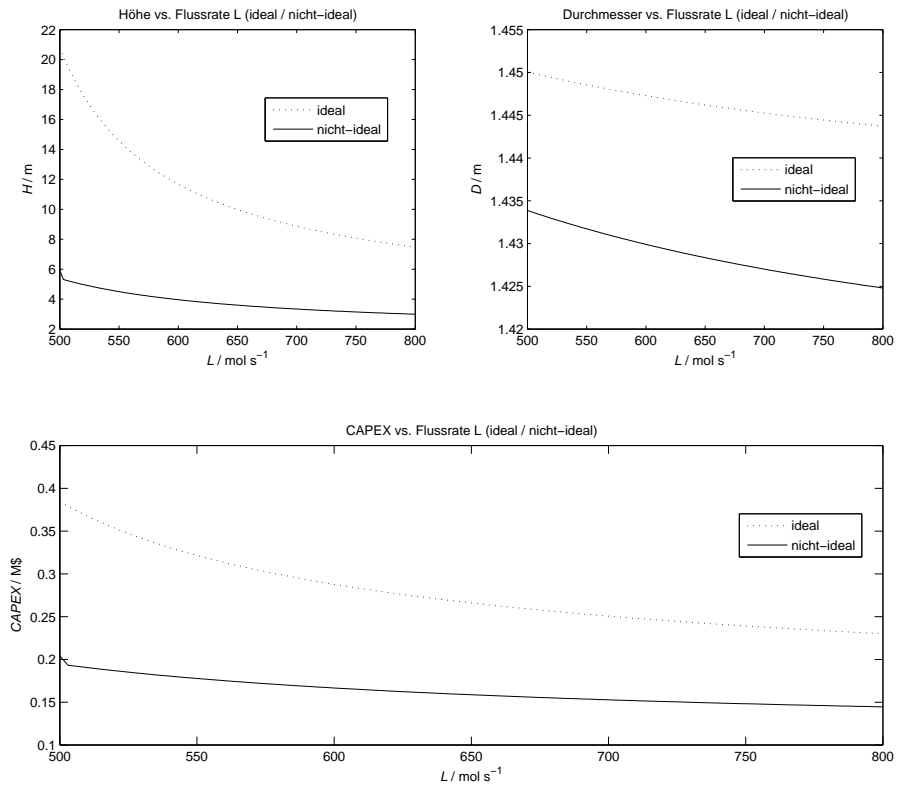


Abbildung 21: Kolonnengrößen und CAPEX im Verhältnis zur Flussrate der flüssigen Phase. Die tatsächlichen Kosten liegen klar tiefer als im idealen Fall berechnet.

B.1 Ammoniak-Absorber

B.2 Blausäure-Absorber

C Destillation

Antoine Parameter

NRTL Parameter

	HCN	H2O
A	7.52823	8.07131
B	1329.490	1730.630
C	260.418	233.426

Tabelle 10

A12	1298.9610
A21	539.9577
α_{12}	0.3836
R [cal/molK]	1.98721

Tabelle 11

Other Constants

Feed [kmol/h]	2204.5
Feedkomposition [z]	0.021
Feedzustand [q]	1
Destillatkomposition [xD]	0.995
Sumpfkonzentration [xB]	0.00001
Siedetemperatur HCN [K]	298.78
Siedetemperatur H2O [K]	373.15
Wärmekapazität HCN (g) [kJ/molK]	0.0359
Wärmekapazität HCN (l) [kJ/molK]	0.0706
Wärmekapazität H2O (g) [kJ/molK]	0.0336
Wärmekapazität H2O (l) [kJ/molK]	0.0753
Standardbildungsenthalpie HCN [kJ/mol]	108.9
Standardbildungsenthalpie H2O [kJ/mol]	-285.8
Verdampfungsenthalpie HCN (S.P.) [kJ/mol]	25.27
Verdampfungsenthalpie H2O (S.P.) [kJ/mol]	40.65
Verdampfungsenthalpie Steam (160 °C, 6 bar) [kJ/kg]	2085.1
Molare Masse HCN [kg/kmol]	27.03
Molare Masse H2O [kg/kmol]	18.02
Universelle Gaskonstante R [J/molK]	8.3145
Eingangstemperatur Kühlwasser [K]	288.15
Ausgangstemperatur Kühlwasser [K]	293.15
Wärmeübertragungskoeffizient h [kW/Km ²]	0.7